

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 5 月 17 日 (17.05.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/34666 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08F 14/22, C08L
27/16, C08K 5/13, 5/14, 5/17, C08F 2/16

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/07815

(22) 国際出願日: 2000 年 11 月 7 日 (07.11.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平 11-318385 1999 年 11 月 9 日 (09.11.1999) JP
特願平 2000-243196
2000 年 8 月 10 日 (10.08.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン
工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP];
〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅
田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 徳野 敏

(TOKUNO, Satoshi) [JP/JP]. 斎藤秀哉 (SAITOU, Hideya) [JP/JP]. 樋口哲也 (HIGUCHI, Tetsuya) [JP/JP]. 小松 聡 (KOMATSU, Satoshi) [JP/JP]. 小山 哲 (KOYAMA, Satoshi) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 朝日奈宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 01/34666 A1

(54) Title: VULCANIZABLE FLUOROELASTOMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 加硫可能な含フッ素エラストマー組成物

(57) Abstract: A vulcanizable fluoroelastomer composition from which a vulcanizate reduced in compression set can be produced in a short time and which is excellent in molding stability and suitability for kneading. It comprises a fluoroelastomer having C-H bonds in the polymer chain, a vulcanizing agent, and a vulcanization aid, wherein the optimum vulcanization time for the composition, T_{90} (min), and the compression set of the vulcanizate, CS (%), satisfy the following relationships (I) and (II): Relationship (I): $CS \leq -3.45Ln(T_{90}) + 22.8 - 4 \times 10^{-5} \times MW$, provided that $50,000 \leq MW \leq 200,000$; and Relationship (II): $CS \leq 3.45Ln(T_{90}) + 14.8$, provided that $200,000 \leq MW$.

[続葉有]



(57) 要約:

圧縮永久歪みの小さい加硫物を短時間で製造でき、しかも成形安定性や混練性に優れた加硫可能な含フッ素エラストマー組成物であって、ポリマー鎖中にC-H結合を有する含フッ素エラストマーと加硫剤と加硫助剤とからなる組成物であって、該組成物の最適加硫時間 T_{90} （分）と加硫物の圧縮永久歪みCS（％）が、つぎの関係式（I）および（II）：

式（I）：5万 \leq MW \leq 20万のとき

$$CS \leq -3.45 \ln(T_{90}) + 22.8 - 4 \times 10^{-5} \times MW$$

式（II）：20万 $<$ MWのとき

$$CS \leq -3.45 \ln(T_{90}) + 14.8$$

を満たす加硫可能な含フッ素エラストマー組成物。

明 細 書

加硫可能な含フッ素エラストマー組成物

技術分野

本発明は、分岐鎖が少なくかつ高温での重量変化の少ない（熱分解や揮発が少ない）新規な含フッ素エラストマーおよびその製造法に関する。また本発明は、加工時に優れた流動性を示し、効率的に加硫でき、さらに金型を汚さず離型性にも優れたエラストマー組成物であって、しかも圧縮永久歪みが小さく、かつ機械的特性にも優れた含フッ素加硫物を与えるエラストマー組成物に関する。

本発明の加硫物はＯ－リング、オイルシール、パッキン、ガスケットなどのシール材やダイヤフラムなどに特に好適に使用できるものである。

背景技術

ビニリデンフルオライド（V d F）系エラストマーとしては、これまで多くの組成のものが提案されている。そうしたV d F系エラストマーとしては、V d Fとヘキサフルオロプロピレン（H F P）（V d F / H F P = 60 ~ 15 / 40 ~ 85、重量％）との2元共重合体（たとえば特公昭33-7394号公報）；テトラフルオロエチレン（T F E）とV d FとH F Pとからなり、T F Eが3 ~ 35重量％であってV d F / H F Pの重量比が2.33 / 1 ~ 0.667 / 1である3元共重合体（たとえば特公昭36-3495号公報）；テトラフルオロエチレン（T F E）とV d FとH F Pとからなり、T F

E が 10 ～ 30 重量 % であって V d F / H F P の重量比が 1.6 / 1.0 ～ 4.0 / 1.0 である 3 元共重合体（たとえば特公昭 48 - 18957 号公報）； V d F 57 ～ 61 重量 % と H F P 27 ～ 31 重量 % と T F E 10 ～ 14 重量 % からなる 3 元共重合体（たとえば特開昭 53 - 149291 号公報）などが知られている。さらに V d F 系の共重合体の製法としては、連鎖移動剤の存在下で V d F と、炭素原子と少なくとも同数のフッ素原子を含有する少なくとも 1 種の他のフッ素化エチレン性不飽和単量体を含む V d F 系エラストマーを製造するといった方法も提案されている（特開昭 47 - 5944 号公報）。

しかしいずれの手段によっても、後述する本発明のエラストマーは得られていない。というのは、これらの公報ではポリマー構造の均一性を考慮し、分岐反応に着目した反応条件の設定については沈黙しており、具体的な解決手段は示唆すらされていないからである。

ところで含フッ素エラストマーの成形加工は、一般的なゴムの加工装置を用いて行なわれる。すなわち、練りロールやニーダーによる混練り、押出機やカレンダーロール、プレス機などによる成形、プレスインジェクションなどによる一次加硫、最後にオープンによる二次加硫の順で通常行なわれる。

ところが、前記の含フッ素エラストマーだけでは混練時のロール加工性や圧縮成形時の離型性がわるく、金型汚れを十分に防止できず、またインジェクション成形時の流れ性がわるいなどの成形加工上の問題があった。そこで、これらの成形加工上の問題を解消するために分子

量分布を広くすることが提案された（たとえば特開昭 52-62391 号公報、特開平 4-209643 号公報など）。

しかし低分子量成分を増やすことで今度は耐圧縮永久歪み性が低下し、伸びや引張強度などの機械的強度、さらには耐溶剤性までもわるくなるという傾向が出て来た。

このように耐圧縮永久歪み性や機械的特性などの物性と成形加工性とは相反する特性であると考えられており、現実には、物性と成形加工性とのバランスを取るために、用途に応じて重合体の分子量および分子量分布を調整したり、重合体末端の構造を変更したり、あるいはいずれかの特性を犠牲にしている。

さらにオーリングやガスケットなどのシール材用の含フッ素エラストマー組成物には、特に低い圧縮永久歪みが求められ、さらに効率的な加硫性（速い加硫速度と高い架橋密度）が要求されている。圧縮永久歪みはシール性能を評価する際の重要なファクターであり、圧縮永久歪みが高いと短期間にシール能が喪失してしまう。加硫性は成形加工における生産性を大きく左右するファクターであり、要求される物性を満たす範囲で可能な限り加硫性が高いことが望まれている。また、特にインジェクション成形では優れた流れ性が求められており、流れ性がわるいと金型への注入がしにくく必要以上に材料を使用しなければならなくなったり、また成形体の厚さが不均一になることもある。

加硫性を効率化するために、従来から重合開始剤として使用される過硫酸アンモニウムに起因するイオン性末端（または酸末端）を極力減少させることが提案されて

いる。たとえば重合開始剤に油溶性の有機過酸化物を用いたり（たとえば特開平6-302487号公報、特開平8-301940号公報）、フルオロアルキルスルフィネートと有機過酸化物とを組合せたりする方法（米国特許第5256745号明細書）がある。しかしこれらの方法では、加硫性以外の加工性の点で満足し得ない。

加硫効率と耐圧縮永久歪み性を同時に向上させる方法として、ホスホネート化合物などを加硫促進剤として添加することが提案されている（特開昭62-54750号公報）。しかし、この方法でも加工性の向上が果たせないという問題が残る。

さらに流れ性の改善は前述のように、分子量を低くすることで対応しようとしているが、やはり耐圧縮永久歪み性および加硫効率の点で不十分である。

最近、特開平10-130447号公報において、オープン加硫時間が0ないし30分間で圧縮永久歪みが20%以下であり、熱的安定性が高く、10000以下の低分子量体が少ないという技術が教示されているが、具体的な製造例によれば、オープン加硫時間を30分間以上としても圧縮永久歪みはオープン加硫30分間のときの値と変化せず、14%程度でしかない。すなわち低分子量体の含有量の低減化は充分には達成されておらず、最近の市場のニーズから見るとまだまだ不十分である。

本発明の目的は、分岐鎖が少なくかつ高温での重量変化の少ない（熱分解や揮発が少ない）新規な含フッ素エラストマーおよびその製造法を提供することにある。

また本発明の別の目的は、加硫効率が高く成形加工性に優れ、しかも圧縮永久歪みが低い加硫物を与える含フ

ッ素エラストマー組成物を提供することにある。

発明の開示

すなわち本発明は、ビニリデンフルオライド (V d F) 単位とヘキサフルオロプロピレン (H F P) 単位からなる含フッ素エラストマーであって、

(1) アセトンを経過する流量が $2.4 \text{ g} / \text{分} \cdot \text{cm}^2$ の流量 F_0 で通過できる加圧濾過条件下に、該含フッ素エラストマーの 0.2 重量% アセトン溶液を濾過したときの初期の 1 分間での濾過量を F_1 とするとき、 F_0 / F_1 が 1.2 ~ 3.5、好ましくは 1.2 ~ 3.0、かつ

(2) GPC で測定した重量平均分子量 MW が 5000 ~ 60000

である含フッ素エラストマー、さらには (3) GPC-LALLS で測定した平均分子量 MW_{LS} と GPC-RI で測定した MW_{RI} の比 MW_{LS} / MW_{RI} が 1 ~ 2.5 である含フッ素エラストマー、または

V d F 単位と H F P 単位からなる含フッ素エラストマーであって、GPC で測定した重量平均分子量 MW が 5000 ~ 60000 であり、かつ下記の標準配合および標準加硫条件で加硫したとき、最適加硫時間 T_{90} (分) と圧縮永久歪み CS (%) がつぎの関係式 (I) および (II) :

式 (I) : $5 \text{ 万} \leq MW \leq 20 \text{ 万}$ のとき

$$CS \leq -3.45 \ln(T_{90}) + 22.8 - 4 \times 10^{-5} \times MW$$

式 (II) : $20 \text{ 万} < MW$ のとき

$$CS \leq -3.45 \ln(T_{90}) + 14.8$$

を満たす含フッ素エラストマーに関する。

記

標準配合

含フッ素エラストマー 100 重量部、ビスフェノール A F 2.2 重量部、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド 0.4 重量部、高活性酸化マグネシウム 3 重量部、カーボンブラック M T - C 20 重量部および水酸化カルシウム 6 重量部。

標準加硫条件

混練方法：ロール練り

プレス加硫：170℃で10分間

オープン加硫：230℃で24時間。

含フッ素エラストマーは、V d F 単位 50 ~ 90 モル% および H F P 単位 50 ~ 10 モル% からなるものが好ましく、またイオン性末端基をエラストマー 1 k g 当たり $10^{-5} \sim 10^{-2}$ モル含むものが好ましく、さらに 250℃にて48時間加熱したときの重量減少率が1重量%以下であるものが好ましい。

この含フッ素エラストマーは、ムーニー粘度 (1 + 10) 100℃の値を X とし、GPC で測定した重量平均分子量が 30000 以下の低分子量物の含フッ素エラストマー中に占める割合を Y 重量% とするとき、つぎの関係式 (IV)：

$$Y \leq -5.3 \text{Ln}(X) + 28$$

を満たすものが好ましい。

本発明はまた、ポリマー鎖中に C - H 結合を有する含フッ素エラストマーであって、

(1) アセトンを 1 分間で 2.4 g / 分 · c m² の流量 F₀ で通過できる加圧濾過条件下に、該含フッ素エラス

トマーの 0.2 重量% アセトン溶液を濾過したときの初期の 1 分間での濾過量を F_1 とするとき、 F_0 / F_1 が 1.2 ~ 3.5、かつ

(2) GPC で測定した重量平均分子量 MW が 50000 ~ 600000

である含フッ素エラストマー、さらには (3) GPC-LALLS で測定した平均分子量 MW_{LS} と GPC-RI で測定した MW_{RI} の比 MW_{LS} / MW_{RI} が 1 ~ 2.5 である含フッ素エラストマーと、加硫剤と、加硫助剤とからなる加硫可能な含フッ素エラストマー組成物、またはポリマー鎖中に C-H 結合を有する含フッ素エラストマーであって、GPC で測定した平均分子量 MW が 50000 ~ 600000 であり、かつ前記の標準配合および標準加硫条件で加硫したとき、最適加硫時間 T_{90} (分) と圧縮永久歪み CS (%) がつぎの関係式 (I) および (II) :

式 (I) : $5 \text{ 万} \leq MW \leq 20 \text{ 万}$ のとき

$$CS \leq -3.45 \ln(T_{90}) + 22.8 - 4 \times 10^{-5} \times MW$$

式 (II) : $20 \text{ 万} < MW$ のとき

$$CS \leq -3.45 \ln(T_{90}) + 14.8$$

を満たす含フッ素エラストマーと、加硫剤と、加硫助剤とからなる加硫可能な含フッ素エラストマー組成物に関する。

さらに本発明は、ポリマー鎖中に C-H 結合を有する含フッ素エラストマーと加硫剤と加硫助剤とからなる組成物であって、該組成物の最適加硫時間 T_{90} (分) と加硫物の圧縮永久歪み CS (%) が、つぎの関係式 (I) および (II) :

式 (I) : $5 \text{ 万} \leq MW \leq 20 \text{ 万}$ のとき

$$CS \leq -3.45 \ln(T_{90}) + 22.8 - 4 \times 10^{-5} \times MW$$

式 (II) : $20 \text{ 万} < MW$ のとき

$$CS \leq -3.45 \ln(T_{90}) + 14.8$$

を満たす加硫可能な含フッ素エラストマー組成物にも関する。

これらの組成物において、前記含フッ素エラストマーとして、ビニリデンフルオライドと他のモノマーとの共重合体であるものを使用することが好ましく、また前記他のモノマーとして、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）よりなる群から選ばれた少なくとも1種であるものを使用することが好ましい。

前記加硫剤としては、ポリヒドロキシ化合物、ポリアミン化合物および有機過酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種などがあげられ、さらに前記ポリヒドロキシ化合物としてはビスフェノールAF、ヒドロキノン、ビスフェノールAおよびジアミノビスフェノールAFよりなる群から選ばれた少なくとも1種が、前記有機過酸化物としては α, α' -ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサンおよびジクミルパーオキサイドよりなる群から選ばれた少なくとも1種が、前記ポリアミン化合物としてはヘキサメチレンジアミンカーバメートおよび／またはN, N'-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサメチレンジアミンが好ましくあげられる。

また、前記加硫助剤としては、4級アンモニウム塩、

4級ホスホニウム塩、環状アミンおよび1官能性アミン化合物よりなる有機塩基から選ばれた少なくとも1種が好適である。

本発明はさらにまた、反応槽内にて重合性モノマーを水性媒体中で乳化重合することによりC-H結合をポリマー鎖中に有する含フッ素エラストマーを製造する方法であって、

(a) 反応槽内の反応系が気相部分と水相部分とを有し、かつ

(b) 重合反応の間、重合反応を継続しているポリマー粒子中の重合性モノマー濃度 C_p を下記に定義するポリマー粒子中の重合性モノマー基準濃度 C_1 以上に維持する

ことにより重合を行なう含フッ素エラストマーの製造法に関する。

記

耐圧容器中に純水および目的ポリマー組成と同じ組成のポリマー粒子を対水濃度で1重量%入れ、気相部分を窒素で置換したのち、目的とする組成に対応した重合性モノマーまたはモノマー混合物を気相部分に1.0モル/リットルの濃度(導入モノマーの合計モル数を反応槽内の水相部分以外の部分の容積で除した値)で圧入し、反応槽内温度を設定反応温度に維持しながら水相部分を充分攪拌し、水相部分およびポリマー粒子中の重合性モノマー濃度が平衡状態に達したときのポリマー粒子中の重合性モノマーの濃度をポリマー粒子中の重合性モノマー基準濃度 C_1 とする。

特に、重合反応を継続しているポリマー粒子中の重合

性モノマー濃度 C_p を下記に定義するポリマー粒子中の重合性モノマー基準濃度 C_2 以上に維持することが好ましい。

記

耐圧容器中に純水および目的ポリマー組成と同じ組成のポリマー粒子を対水濃度で1重量%入れ、気相部分を窒素で置換したのち、目的とする組成に対応した重合性モノマーまたはモノマー混合物を気相部分に2.0モル/リットルの濃度（導入モノマーの合計モル数を反応槽内の水相部分以外の部分の容積で除した値）で圧入し、反応槽内温度を設定反応温度に維持しながら水相部分を充分攪拌し、水相部分およびポリマー粒子中の重合性モノマー濃度が平衡状態に達したときのポリマー粒子中の重合性モノマーの濃度をポリマー粒子中の重合性モノマー基準濃度 C_2 とする。

重合性モノマーは連続または逐次反応槽に供給すればよく、重合開始剤としては、水溶性ラジカル重合開始剤が好適である。

この製造法に使用できる重合性モノマーは特に限定されないが、ビニリデンフルオライドおよび他のモノマーを使用するときに有利である。この他のモノマーとしてはヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）よりなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

まず加硫効率が高く成形加工性に優れ、しかも圧縮永久歪みが低い加硫物を与える含フッ素エラストマー組成

物について説明する。

かかる含フッ素エラストマー組成物は、ポリマー鎖中に C-H 結合を有する含フッ素エラストマーと加硫剤と加硫助剤とからなる組成物であって、該組成物の最適加硫時間 T_{90} (分) と加硫物の圧縮永久歪み CS (%) が、つぎの関係式 (I) および (II) :

式 (I) : $5 \text{ 万} \leq MW \leq 20 \text{ 万}$ のとき

$$CS \leq -3.45 \ln(T_{90}) + 22.8 - 4 \times 10^{-5} \times MW$$

式 (II) : $20 \text{ 万} < MW$ のとき

$$CS \leq -3.45 \ln(T_{90}) + 14.8$$

を満たす加硫可能な含フッ素エラストマー組成物である。

これらの関係式は、適正な加硫時間と圧縮永久歪みとの関係を表わし、特に MW が 20 万以下のときには MW によっても圧縮永久歪みは影響を受けることを示しているが、本発明の含フッ素エラストマー組成物が他のエラストマーに比べて、同じ最適加硫時間 T_{90} (分) と重量平均分子量であっても加硫物の圧縮永久歪み CS (%) が低いことを表わしており、これらの関係式を満たす組成物は加硫性および加工性が良好で、さらに圧縮永久歪みが低い加硫物を与える。

なお、分子量が大きくなると圧縮永久歪みは低下する傾向にあり、重量平均分子量が 30 万以上の場合、さらに関係式 (III) :

$$CS \leq -3.45 \ln(T_{90}) + 13.3$$

を満たす含フッ素エラストマー組成物が好ましい。

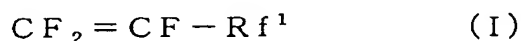
ポリマー鎖中に C-H 結合を有する含フッ素エラストマーとしては、たとえばビニリデンフルオライド (VdF) 単位と他のモノマー単位からなる共重合体、エチレ

ン単位と他の含フッ素モノマー単位からなる共重合体などがあげられる。

つぎに本発明の組成物に特に好適なVdF系エラストマーのモノマー組成について説明する。

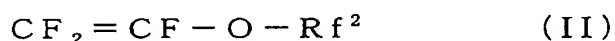
VdFと共重合させる他の含フッ素モノマーとしては、パーフルオロオレフィンおよびパーフルオロビニルエーテルよりなる群から選ばれたモノマーが好ましい。

パーフルオロオレフィンとしては、たとえば式(I)：

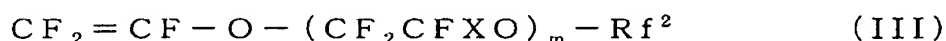


(式中、 Rf^1 はフッ素原子または炭素数1～9のパーフルオロアルキル基)で表わされるモノマーがあげられ、具体的にはTFE、HFPなどが例示できる。

パーフルオロビニルエーテルとしては、たとえば式(II)：



(式中、 Rf^2 は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基)で表わされるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(PAVE)、または式(III)：



(式中、 Rf^2 は前記と同じ、Xはフッ素原子または CF_3 、mは1～6の整数)で表わされるパーフルオロ(アルコキシビニルエーテル)があげられる。

式(II)のPAVEの具体例としては、たとえばパフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)、パフルオロ(エチルビニルエーテル)(PEVE)、パフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)などがあげられる。

式(III)のパーフルオロ(アルコキシビニルエーテル)

の具体例としては、たとえば $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - (\text{CF}_2 \text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_2 - \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_3$ などがあげられる。

なお、式 (I) ~ (III) のモノマーにおいて、 Rf^1 および Rf^2 の末端のフッ素原子はいずれも、カルボキシル基、スルホン酸基、水酸基またはそれらの基から誘導される基であってもよい。

本発明の組成物で好ましく使用できる VdF 系エラストマーは、大きく分けて 2 元共重合体と 3 元共重合体がある。もちろん後述する新規な含フッ素エラストマーも好適に使用できる。

2 元共重合体の場合は、VdF と HFP との共重合体、VdF と CTFE との共重合体、VdF と PAVE との共重合体が好ましく、特に VdF と HFP とのモル比で $9/1 \sim 5/5$ 、さらに $8.5/1.5 \sim 6/4$ の 2 元共重合体が好ましい。

3 元共重合体の場合は、VdF と HFP と TFE との 3 元共重合体、VdF と TFE とパーフルオロビニルエーテルとの 3 元共重合体が好ましい。特に VdF と HFP と TFE との 3 元共重合体では VdF/HFP がモル比で $8.5/1.5 \sim 6/4$ で TFE を 10 ~ 30 モル% 含むものが、VdF と TFE とパーフルオロビニルエーテルとの 3 元共重合体では、パーフルオロビニルエーテル単位を 10 ~ 50 モル%、さらに 30 ~ 50 モル% 含有し、かつ VdF と TFE とのモル比が $1/9 \sim 9/1$ である 3 元共重合体が好ましい。パーフルオロビニルエーテルとしては PAVE が好ましい。

以上のようなポリマー鎖中に C-H 結合を有する含フ

フッ素エラストマーは、たとえばつぎの方法で製造することが、分岐鎖が少なく加硫性や加工性にすぐれたエラストマーを製造できることから好ましい。

すなわち、反応槽内にて重合性モノマーを水性媒体中で乳化重合することによりC-H結合をポリマー鎖中に有する含フッ素エラストマーを製造する方法であって、

(a) 反応槽内の反応系が気相部分と水相部分とを有し、かつ

(b) 重合反応の間、重合反応を継続しているポリマー粒子中の重合性モノマー濃度 C_p を前記で定義したポリマー粒子中の重合性モノマー基準濃度 C_1 または C_2 以上に維持する

という条件にしたがって重合を行なう。

ここでポリマー粒子中の重合性モノマー基準濃度 C_1 とは、気相部分のモノマー濃度が1.0モル/リットルの場合において、気相部分と水相部分とポリマー粒子間での平衡状態におけるポリマー粒子中のモノマー濃度であり、圧縮永久歪み(CS)などのエラストマー物性に影響を与えない程度に分岐またはゲル化ポリマーの生成を抑える最低限の基準となる濃度である。

またポリマー粒子中の重合性モノマー基準濃度 C_2 とは、気相部分のモノマー濃度が2.0モル/リットルの場合において、気相部分と水相部分とポリマー粒子間での平衡状態におけるポリマー粒子中のモノマー濃度であり、圧縮永久歪み(CS)などのエラストマー物性に影響を与えない程度に分岐またはゲル化ポリマーの生成を抑える最低限の基準となる濃度である。

なお、気相部分の重合性モノマー濃度とは、前記のと

おり導入モノマーの合計モル数を反応槽内の水相部分以外の部分の容積で除した値であり、水相部分およびポリマー粒子中に存在しない限り液化したモノマーも含まれる。

以下により具体的に説明する。

まず反応槽は通常加圧下に重合を行なうので、耐圧容器を使用する。この反応槽内に乳化重合用の目的とするポリマーと同じ組成のポリマー粒子を含む水性媒体（通常は純水）を入れ、水相部分とする。反応槽はこの水相部分と気相部分とから構成されており、気相部分を窒素などで置換したのち重合性モノマーを導入する。ついで反応槽内、特に水相部分を攪拌して重合性モノマーを気相部分から水相部分に供給する。水相部分に供給されたモノマーはポリマー粒子中に浸透し、ポリマー粒子内の重合性モノマー濃度を上げる。気相部分にモノマーを供給しつづけることにより、ポリマー粒子中のモノマー濃度が飽和状態となる（水相部分へのモノマー供給速度が平衡状態になるとも言える）ので、重合開始剤を投入して重合を開始する。

重合を継続していくとモノマーが消費され、生成ポリマー粒子中のモノマー濃度（本発明では「 C_p 」と言う）が低下していく。本発明の製造法の特徴は、この生成ポリマー粒子中のモノマー濃度 C_p をポリマー粒子中のモノマー基準濃度 C_1 以上に維持する点にある。すなわち、ポリマー中に常に高濃度のモノマーを供給し続け得る条件で重合を行なうものである。この条件で重合を行なうと、均一な重合反応と速い重合速度が達成できる。ただし、短時間上記条件を外れることがあっても、実質的に

重合反応が均一に行なわれる限り、問題はない。

かかるモノマー基準濃度 C_1 および C_2 はポリマー粒子中のモノマー濃度であり直接的には実測できない濃度であるが、このポリマー粒子中のモノマー濃度に関連するファクターで実測可能な数値から算出できるものとしては重合速度がある。

たとえば、モノマー基準濃度 C_1 に維持された重合系におけるポリマー粒子中の重合速度（以下、「基準重合速度」という） K_1 は、つぎの重合条件では $0.07 \text{ kg} / \text{リットル} \cdot \text{hr}$ となる。

（重合条件）

気相部モノマー混合物濃度：1 モル / リットル

気相部モノマー組成： $V_d F / H F P = 45 / 55$ モル%

重合温度：80℃

重合開始剤（APS）濃度：300 ppm（対水）

分子量調整剤（マロン酸ジエチル）濃度：900 ppm
（対水）

シード粒子数： 3×10^{14} 個 / 1 ml 水

乳化剤（パーフルオロオクタン酸アンモニウム）濃度：
2000 ppm（対水）

連続追加するモノマー混合物組成： $V_d F / H F P = 78 / 22$ モル%

重合時間：120 分間

また、モノマー基準濃度 C_2 に維持された重合系におけるポリマー粒子中の基準重合速度 K_2 は、つぎの重合条件では $0.17 \text{ kg} / \text{リットル} \cdot \text{hr}$ となる。

（重合条件）

気相部モノマー混合物濃度：2 モル / リットル

気相部モノマー組成：V d F / H F P = 4 3 / 5 7 モル %

重合温度：80℃

重合開始剤（A P S）濃度：300 p p m（対水）

分子量調整剤（マロン酸ジエチル）濃度：2100 p p m（対水）

シード粒子数： 3×10^{14} 個 / 1 m l 水

乳化剤（パーフルオロオクタン酸アンモニウム）濃度：2000 p p m（対水）

連続追加するモノマー混合物組成：V d F / H F P = 7 8 / 2 2 モル %

重合時間：240 分間

生成ポリマー粒子中のモノマー濃度 C_p を重合開始時のポリマー粒子中のモノマー基準濃度 C_1 以上に維持する手段としては、水相部分を充分攪拌して気相部分からモノマーを取り込む方法、気相部分中のモノマー濃度を高くして（気相部分の圧力を高くして）水相部分にモノマーを強制的に供給する方法、およびこれらの方法を組合せた方法などが採用できる。

また、気相部分が十分に系内に存在することによって、水相部分との界面の面積が増加し、モノマーの水相部分、さらにはポリマー粒子への供給を効果的に行なうことができる。

本発明の製造法においては、攪拌と気相部分の高モノマー濃度（高圧）条件を組合せた方法が好ましい。こうすることによってポリマー粒子中のモノマー濃度 C_p を重合を通して高く維持できるからである。重合中の気相部分のモノマー濃度としては、前記のとおり 1.0 モル / リットル以上、好ましくは 1.5 モル / リットル以上、

特に好ましくは 2.0 モル／リットル以上に維持することが好ましい。

攪拌手段としては、たとえばアンカー翼、タービン翼、傾斜翼なども使用できるが、モノマーの拡散とポリマーの分散安定性が良好な点からフルゾーンやマックスブレンドと呼ばれる大型翼による攪拌が好ましい。攪拌装置としては横型攪拌装置でも縦型攪拌装置でもよいが、モノマーの拡散が容易な点から横型攪拌装置が好ましい。

重合温度は特に制限はなく、重合開始剤の種類にしたがって最適な温度が採用される。ただ、高くなりすぎると気相部分でのモノマー密度が容易に低下してしまったり、ポリマーの分岐反応が生じ、目的とする共重合体が得られないことがある。好ましくは 40～120℃、さらに好ましくは 50～100℃とする。

モノマーの供給は連続的であっても逐次供給してもよい。

本発明の製造法において、重合開始剤として油溶性の過酸化物も使用できるが、これらの代表的な油溶性開始剤であるジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート(I P P)やジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート(N P P)などのパーオキシカーボネート類は爆発などの危険性がある上、高価であり、しかも重合反応中に重合槽の壁面などにスケールの付着を生じやすいという問題がある。本発明においてはより一層圧縮永久歪みを低下させるためには、水溶性ラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。水溶性ラジカル重合開始剤としては、たとえば過硫酸や過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸のアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩などが

好ましくあげられ、特に過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムが好ましい。

重合開始剤の添加量は特に限定されないが、重合速度が著しく低下しない程度の量（たとえば数 ppm 対水濃度）以上を、重合の初期に一括して、または逐次的に、または連続して添加すればよい。上限は装置面から重合反応熱を除熱できる範囲である。

本発明の製造法において、さらに乳化剤、分子量調整剤などを添加してもよい。分子量調整剤は、初期に一括して添加してもよいし、連続的または分割して添加してもよい。

乳化剤としては、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤などが使用でき、特にたとえばパーフルオロオクタン酸アンモニウムなどのフッ素系のノニオン性界面活性剤が好ましい。添加量（対重合水）は、好ましくは 500 ～ 5000 ppm である。

分子量調整剤としては、たとえばマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、コハク酸ジメチルなどのエステル類のほか、イソペントタン、イソプロパノール、アセトン、各種メルカプタン、四塩化炭素、シクロヘキサン、モノヨードメタン、1-ヨードメタン、1-ヨード-n-プロパン、ヨウ化イソプロピル、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードメタン、1, 3-ジヨード-n-プロパンなどがあげられる。

そのほか緩衝剤などを適宜添加してもよいが、その量は本発明の効果を損なわない範囲とする。

本発明の加硫可能な含フッ素エラストマー組成物は、こうした含フッ素エラストマーと加硫剤と加硫助剤とか

らなる。

本発明で使用可能な加硫剤としては、採用する加硫系によって適宜選定すればよい。加硫系としてはポリアミン加硫系、ポリオール加硫系、パーオキサイド加硫系のいずれも採用できるが、特にポリオール加硫系で加硫したときに本発明の効果が顕著に発揮できる。

加硫剤としては、ポリオール加硫系ではたとえばビスフェノール A F、ヒドロキノン、ビスフェノール A、ジアミノビスフェノール A F などのポリヒドロキシ化合物が、パーオキサイド加硫系ではたとえば α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキサイドなどの有機過酸化物が、ポリアミン加硫系ではたとえばヘキサメチレンジアミンカーバメート、N, N'-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサメチレンジアミンなどのポリアミン化合物があげられる。しかしこれらに限られるものではない。

加硫剤の配合量はエラストマー 100 重量部に対して 0.01 ~ 10 重量部であり、好ましくは 0.1 ~ 5 重量部である。

加硫助剤としては、各種の 4 級アンモニウム塩、4 級ホスホニウム塩、環状アミン、1 官能性アミン化合物など、通常エラストマーの加硫に使用される有機塩基が使用できる。具体例としては、たとえばテトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩、テトラブチルアンモニウムヒドロキシ

ドなどの4級アンモニウム塩；ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、トリブチルアリルホスホニウムクロリド、トリブチル-2-メトキシプロピルホスホニウムクロリド、ベンジルフェニル（ジメチルアミノ）ホスホニウムクロリドなどの4級ホスホニウム塩；ベンジルメチルアミン、ベンジルエタノールアミンなどの一官能性アミン；1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ウンデカ-7-エンなどの環状アミンなどがあげられる。

加硫助剤の配合量はエラストマー100重量部に対して0.01～10重量部であり、好ましくは0.1～5.0重量部である。

さらに通常の添加剤である充填材、加工助剤、カーボンブラック、無機充填剤や、酸化マグネシウムのような金属酸化物、水酸化カルシウムのような金属水酸化物などを本発明の目的を損なわない限り使用してもよい。

本発明の組成物は前記の関係式（I）および（II）、さらに要すれば（III）を満たすものであり、これらの条件を満たす限り調製法および加硫法は特に制限はなく、従来公知の方法が採用できる。

つぎに本発明の新規な含フッ素エラストマーを説明する。

本発明の新規な含フッ素エラストマーは、VdF単位とHFP単位からなり、

（1）アセトンを経過する流量が2.4g/分・cm²の流量F₀で通過できる加圧濾過条件下に、該含フッ素エラストマーの0.2重量%アセトン溶液を濾過したときの初期の1分間での濾過量をF₁とすると、F₀/F₁が1.2～3.5、かつ

(2) GPCで測定した重量平均分子量MWが50000～600000

という定義(A)で特定される含フッ素エラストマーである。

前記性質(1)におけるアセトン溶液の濾過量比(すなわち、アセトンを通ずる流量を1分間で2.4g/分・cm²の流量F₀で通過できる加圧濾過条件下に、該含フッ素エラストマーの0.2重量%アセトン溶液を濾過したときの初期の1分間での濾過量をF₁とするとき、F₀/F₁)は、含フッ素エラストマーのゲル化の程度を示す指標(以下、「ゲル化度」という)であり、この値が小さい(すなわち、アセトン単独で流したときの流量(2.4g/分・cm²)に近い)ほどゲル化した分子が少ないことを示している。従来公知のVdF系エラストマーのゲル化度は通常3.5よりも大きい。本発明では、1.2～3.5(実濾過量で約2g/分・cm²～約0.7g/分・cm²)、特に1.2～3.0であるのが好ましい。

前記性質(2)におけるGPC測定による重量平均分子量MWはエラストマーとしての性状を維持できる範囲であり、適正な範囲は50000～600000、好ましくは100000～500000である。

本発明の新規含フッ素エラストマーは、さらに(3)GPC-LALLSで測定した平均分子量MW_{LS}とGPC-RIで測定したMW_{RI}の比MW_{LS}/MW_{RI}が1～2.5であることが好ましい。

この性質(3)におけるGPC-LALLSで測定した平均分子量MW_{LS}とGPC-RIで測定したMW_{RI}の比MW_{LS}/MW_{RI}は共重合体の分子の分岐度を表わ

す指標（以下、「分岐度」という）であり、1の場合を分岐鎖が実質的にないとし、値が大きくなるほど分岐鎖が多くなる。本発明で使用する含フッ素エラストマーは分岐度が1～2.5と小さく、直鎖状の分子が多いことを示している。本発明において分岐度は、特に1～1.5であるのが好ましい。なお、前記性質（3）における平均分子量 MW_{LS} のGPC-LALLSでの測定方法および平均分子量 MW_{RI} のGPC-RIでの測定法、および性質（2）における重量平均分子量 MW のGPCでの測定方法は後述する。

本発明の新規な含フッ素エラストマーはまた、VdF単位とHFP単位からなる含フッ素エラストマーであって、GPCで測定した重量平均分子量 MW が50000～600000であり、かつ前記の標準配合および標準加硫条件で加硫したとき、最適加硫時間 T_{90} （分）と圧縮永久歪み CS （％）がつぎの関係式（I）および（II）：式（I）：5万 $\leq MW \leq$ 20万のとき

$$CS \leq -3.45 \ln(T_{90}) + 22.8 - 4 \times 10^{-5} \times MW$$

式（II）：20万 $< MW$ のとき

$$CS \leq -3.45 \ln(T_{90}) + 14.8$$

を満たすという定義（B）で特定される含フッ素エラストマーである。

これらの関係式は、前記の含フッ素エラストマー組成物を特定するために使用した関係式と同じであるが、前記の組成物発明の場合は加硫可能な組成物そのものを特定する関係式としての意味をもつが、この新規含フッ素エラストマーにおいてはエラストマーそのものを特定するものであり、新規化合物として物性を特定する必要が

ら、標準配合と標準加硫条件を特定したものである。なお、前記標準配合および標準加硫条件は、エラストマーの配合および加硫条件として通常採用されているものである。

なお、分子量が大きくなると圧縮永久歪みは低下する傾向にあり、重量平均分子量が30万以上の場合、さらに関係式(III)：

$$CS \leq -3.45 \ln(T_{90}) + 13.3$$

を満たす含フッ素エラストマー組成物が好ましい。

定義(A)で特定される新規な含フッ素エラストマー(A)と定義(B)で特定される新規な含フッ素エラストマー(B)は一部重複するものを含むが、いずれか一方でしか特定できないエラストマーも含んでいる。

これらの含フッ素エラストマーは、ムーニー粘度(1+10)100℃の値をXとし、GPCで測定した重量平均分子量が30000以下の低分子量物の含フッ素エラストマー中に占める割合をY重量%とするとき、つぎの式(IV)：

$$Y \leq -5.3 \ln(X) + 28$$

を満たすものが、圧縮永久歪みを小さくする点から特に好ましい。

ムーニー粘度(1+10)100℃の値は成形加工性の目安として使用されており、通常、20～150の範囲のものが加工性において許容できるものとされている。しかし、この範囲内のエラストマーであっても低分子量物が多く含まれていると得られる加硫物の圧縮永久歪みが大きくなってしまう。従来公知の含フッ素エラストマーの殆どのものは前記関係式(IV)を満たしておらず、ま

た関係式 (IV) を満たしているものについても、前記の性質 (1) ~ (3)、さらには前記関係式 (I) および (II) を同時に満たすものはない。

さらに本発明の含フッ素エラストマーは、250℃にて48時間加熱したときの重量減少率が1重量%以下であるものが好ましい。この重量減少率が大きいと、成形時の加熱の際に熱分解を引き起こしたり、低分子量成分の揮発を生じて成形品の品質を低下させることがある。従来公知のVdF系エラストマーの重量減少率は通常1重量%を超えており、加硫中に微細なボイドが内部に発生し、得られる加硫物の常態物性を悪化させる原因となる。したがって本発明においても重量減少率は小さい方が好ましく、0.35重量%以下であることが特に好ましい。また重量減少率が小さいと、成形温度や加硫温度を高くすることができ、場合によっては二次加硫工程を省略することができるので、生産性を飛躍的に向上させることができる。

これらの性質、すなわち分岐度、ゲル化度および重量減少率がいずれも小さいという性質は、本発明の含フッ素エラストマーがゲルを形成しておらず、低分子量物が少なく、また分岐が少なく、分子的に均一の構造を有していることを示している。

また、前述のとおり、従来のVdF系エラストマーでは分子末端に不安定基（イオン性基など）が存在すると加硫性や機械的物性が低下することから、不安定末端基を安定化することが行なわれていた。しかし前記性質をもつ本発明の含フッ素エラストマーでは、意外なことに、不安定末端基の存在が機械的物性に全く影響を与えず、

また加硫特性にも特段の影響を及ぼさないうえ、逆に圧縮永久歪みを低下させる傾向があることが見出された。したがって不安定末端基の原因となる重合開始剤の量を増やすことが可能となり、含フッ素エラストマー自体の生産性を向上させることができる。さらに、積極的に酸成分を反応してイオン性基を導入することも圧縮永久歪みを低下させる点から行なってもよい。この観点から、本発明の新規含フッ素エラストマーでは、イオン性末端基をエラストマー 1 kg 当たり $10^{-5} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-4} \sim 10^{-3}$ モル含むことが好ましい。

含フッ素エラストマー (A) および (B) は、V d F 単位が 50 ~ 90 モル % で H F P 単位が 50 ~ 10 モル % であるものが好ましく、特に V d F 単位が 65 ~ 85 モル % で H F P 単位が 35 ~ 15 モル % であるものが好ましい。

本発明はさらに、前記新規な含フッ素エラストマー (A) または (B) と加硫剤と加硫助剤とからなる加硫可能な含フッ素エラストマー組成物に関する。なお、新規な含フッ素エラストマー (A) または (B) と加硫剤と加硫助剤とからなる加硫可能な含フッ素エラストマー組成物自体は、前記の関係式 (I) および (II) に拘束されるものではない。使用する加硫剤および加硫助剤は前記のものを採用できる。

本発明の含フッ素エラストマー組成物および加硫物は、つぎのような加硫特性、成形加工性、機械的特性、圧縮永久歪みを有している。測定法は後述する。

[V d F 系 2 元 共 重 合 体]

加硫特性 (1 7 0 ℃)

最低粘度 (ML) : 0.098 ~ 2.94 (N)

加硫度 (MH) : 24.5 ~ 58.8 (N)

誘導時間 (T_{10}) : 1.0 ~ 4.0 (分)

最適加硫時間 (T_{90}) : 2.0 ~ 5.0 (分)

成形加工性

金型汚れを起こさず、またロール加工性に優れる。

[VdF系3元共重合体]

加硫特性 (170℃)

最低粘度 (ML) : 0.098 ~ 2.94 (N)

加硫度 (MH) : 24.5 ~ 58.8 (N)

誘導時間 (T_{10}) : 1.5 ~ 5.0 (分)

最適加硫時間 (T_{90}) : 2.5 ~ 6.5 (分)

成形加工性

金型汚れを起こさず、またロール加工性に優れる。

また得られる加硫物はつぎのような物性および性能を有している。測定法は後述する。

[VdF系2元共重合体]

機械的特性 (常態物性)

100%モジュラス (M_{100}) : 1.96 ~ 8.82 (N/mm²)

引張破断強度 (T_b) : 9.8 ~ 19.6 (N/mm²)

引張破断伸び (E_b) : 150 ~ 300 (%)

硬度 (Hs) : 60 ~ 75

圧縮永久歪み (CS)

2次オープン加硫後 : 7 ~ 12 (%)

1次プレス加硫後 : 2.0 ~ 3.5 (%)

[VdF系3元共重合体]

機械的特性 (常態物性)

100%モジュラス (M100) : 1.96 ~ 7.8
7 (N/mm²)

引張破断強度 (Tb) : 14.7 ~ 24.5 (N/mm²)

引張破断伸び (Eb) : 200 ~ 400 (%)

硬度 (Hs) : 65 ~ 85

圧縮永久歪み (CS)

2次オープン加硫後 : 10 ~ 17 (%)

1次プレス加硫後 : 25 ~ 45 (%)

つぎに本発明の加硫物を好ましく適用できる成形品をつぎに列挙するが、これらに限定されるものではない。

一般的適用成形品 :

自動車、船舶、航空機などの輸送機関における耐アミン、耐油、耐薬品、耐スチームあるいは耐候用のパッキング、オーリング、ホース、その他のシール材、ダイヤフラム、バルブに、また化学プラントにおける同様のパッキング、オーリング、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ホース、ロール、チューブに、食品プラント機器および食品機器（家庭用品を含む）における同様のパッキング、オーリング、ホース、シール材、ベルト、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブに、原子力プラント機器における同様のパッキング、オーリング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、チューブに、一般工業部品における同様のパッキング、オーリング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブ、マンドレル、電線、フレキシブルジョイント、ベルト、ゴム板、ウェザーストリップ、PPC複写機のロール、ロールブレード、ベルトなどへの用途に好適である。

さらに具体的には、以下のような用途を示すことがで

きる。

(イ) 自動車関連

① シール用途：

- ・ クランクシャフトシール、
- ・ ギアボックスシール、
- ・ パワーピストンパッキン、
- ・ シリンダーライナーのシール、
- ・ バルブシステムのシール、
- ・ 自動変速機のフロントポンプシール、
- ・ リアアクスルピニオンシール、
- ・ ユニバーサルジョイントのガスケット、
- ・ スピードメーターのピニオンシール、
- ・ フートブレーキのピストンカップ、
- ・ トルク伝達のオーリング、オイルシール
- ・ 排ガス再燃焼装置のシール、
- ・ ベアリングシール

② ホース用途：

- ・ EGRチューブ、
- ・ ツインキャブチューブ

③ ダイヤフラム用途：

- ・ キャブレターのセンサー用ダイヤフラム

④ その他の用途：

- ・ 防振ゴム（エンジンマウント、排気部など）、
- ・ 再燃焼装置用ホース

(ロ) 化学工業関連

① シール用途：

- ・ 化学薬品用ポンプ、流動計、配管のシール、
- ・ 熱交換器のシール、

- ・ 硫酸製造装置のガラス冷却器パッキング、
- ・ 農薬散布機、農薬移送ポンプのシール、
- ・ ガス配管のシール、
- ・ メッキ液用シール、
- ・ 高温真空乾燥機のパッキン、
- ・ 製紙用ベルトのコロシール、
- ・ 燃料電池のシール、
- ・ 風洞のジョイントシール

② ロール用：

- ・ 耐トリクレン用ロール（繊維染色用）

③ その他の用途：

- ・ 耐酸ホース（濃硫酸用）、
- ・ ガスクロマトグラフィー、pHメーターのチューブ結合部のパッキン、
- ・ 塩素ガス移送ホース、
- ・ ベンゼン、トルエン貯槽の雨水ドレンホース、
- ・ 分析機器、理化学機器のシール、チューブ、ダイヤフラム、弁部品

（ハ）一般機器、機械関連

① シール用途：

- ・ 油圧、潤滑機械のシール、
- ・ ベ어링シール、
- ・ 乾式複写機のシール、
- ・ ドライクリーニング機器の窓、その他のシール、
- ・ 六フッ化ウランの濃縮装置のシール、
- ・ サイクロトロンのシール（真空）バルブなど、
- ・ 自動包装機のシール

② その他の用途：

- ・印刷設備の印刷ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品、
- ・塗布、塗装設備の塗布ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品、
- ・プリンターのインキチューブ、ロール、ベルト、
- ・乾式複写機のベルト、ロール、
- ・空気中の亜硫酸ガス、塩素ガス分析用ポンプのダイヤフラム（公害測定器）、
- ・印刷機のロール、ベルト、
- ・酸洗い用絞りロール

（ニ）航空機関連

- ・ジェットエンジンバルブシステムシール、
- ・燃料供給用ホース、ガスケットおよびオーリング、
- ・ロータータイミングシャフトシール、
- ・油圧機器のガスケット、
- ・防火壁シール

（ホ）船舶関連

- ・スクリューのプロペラシャフト船尾シール、
- ・ディーゼルエンジンの吸排気用バルブシステムシール、
- ・バタフライバルブのバルブシール、
- ・バタフライ弁の軸シール

（ヘ）食品、医薬関連

- ・プレート式熱交換器のシール、
- ・自動販売機の電磁弁シール、
- ・薬栓

（ト）電機関連

- ・新幹線の絶縁油キャップ、
- ・液封型トランスのベンチングシール、

・ 油井ケーブルのジャケット

さらに、半導体、液晶パネル、プラズマディスプレイパネル、プラズマアドレス液晶パネル、フィールドエミッションディスプレイパネル、太陽電池基板などの製造装置の、たとえばCVD装置、エッチング装置、酸化拡散装置、スパッタリング装置、アッシング装置、イオン注入装置、排気装置などの耐プラズマ性の要求される部位のオーリング、シール材、ホース、チューブ、ダイアフラム、ロール、ライニング、コーティング；また、ウェットエッチャー、洗浄装置、薬液配管、ガス配管などの耐薬品性が要求される部位のオーリング、シール材、ホース、チューブ、ダイアフラム、ロール；さらにこれらの装置のノンダスト化、メタルフリーの要求される部位のオーリング、シール材、ホース、チューブ、ダイアフラム、ロールとしても用いることができる。

その他の耐薬品性の要求される部位の具体例としては、半導体、液晶バルブ、プラズマディスプレイパネルなどの製造装置における、レジスト現像液、剥離液、ウエハー洗浄液用のオーリング、シール材、ホース、チューブ、ポンプのダイアフラム、ウエハー搬送用のロールなどがあげられる。

つぎに本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

なお、本発明で採用する前記各種の性質および特性の測定法はつぎのとおりである。

[1] ゲル化度 (F_0 / F_1)

以下の濾過装置および濾過条件で測定した濾過の開始から1分間の濾過量を測定する。

装置（ケーシング）：K S T - 4 7（アドバンテック東洋（株）製）

有効濾過面積：4 7 m m 径、1 2 . 5 c m ²

フィルターの種類：P T F E メンブレンフィルター（アドバンテック東洋（株）製）

フィルター孔径：0 . 1 μ m

サイズ：4 7 m m

多孔度：6 8 %

濾過温度：2 5 ℃

濾過圧力：0 . 2 k g f / c m ² G

溶媒：アセトン

試料：溶媒の純アセトン（濾過量 = F₀）

重合体の 0 . 2 重量 % アセトン溶液（濾過量 = F₁）

なお、以上の条件下では、純アセトンの初期 1 分間の 1 c m ² 当たりの濾過量（通過量）は 2 . 7 g / 分 · c m ² である。

[2] 重量平均分子量 M W

装置：H L C - 8 0 0 0（東ソー（株）製）

カラム：T S K g e l G M H_{x L} - H 2 本

T S K g e l G 3 0 0 0 H_{x L} 1 本

T S K g e l G 2 0 0 0 H_{x L} 1 本

検出器：示差屈折率計

展開溶媒：テトラヒドロフラン

温度：3 5 ℃

試料濃度：0 . 2 重量 %

標準試料：単分散ポリスチレン各種（（M_w / M_n）= 1 . 1 4（M_{a x}））、T S K s t a n d a r d P O L Y S T Y R E N E（東ソー（株）製）

[3] 分子量 3 0 0 0 0 以下の低分子量体

上記 [2] の重量平均分子量の測定と同様。

[4] ムーニー粘度 (1 + 1 0) 1 0 0 °C

A S T M - D 1 6 4 6 および J I S K 6 3 0 0 に準拠して測定する。

測定機器 : (株) 上島製作所製の自動ムーニー粘度計

ローター回転数 : 2 r p m

測定温度 : 1 0 0 °C

[5] 分岐度 (MW_{LS} / MW_{RI})

平均分子量 (MW_{LS}) とは、後述する G P C - L S 装置により光散乱光度計で測定し算出した値であり、平均分子量 (MW_{RI}) とは、同装置により示差屈折率計で測定し算出した値である。測定装置、条件を以下に記載する。

装置 : L S - 8 0 0 0 (東ソー (株) 製)

カラム : T S K g u a r d c o l u m n H_{xL}
- H

T S K g e l G 4 0 0 0 H_{xL}

T S K g e l G 3 0 0 0 H_{xL}

T S K g e l G M H_{xL} - H

(各 1 本。いずれも東ソー (株) 製)

検出器 : MW_{LS} 用として光散乱光度計 (光源波長 6 3 3 n m H e - N e)

MW_{RI} 用として示差屈折率計

展開溶媒 : テトラヒドロフラン

温度 : 3 5 °C

試料濃度 : 5 g / リットル

標準試料 : 単分散ポリスチレン各種 ((Mw / Mn)

= 1.14 (Max))、TSK standard P
OLYSTYRENE (東ソー (株) 製)

[6] 重量減少率

高速攪拌機に予め仕込んでおいた硫酸アルミニウム水溶液 (純水に硫酸アルミニウム 0.1 g を溶解したもの) に重合反応で得られた重合体水性分散液 300 ml を 1 分間かけて攪拌下に連続的に投入し、重合体を凝析し分離する。水を除いたのち新たにクリーンな水を 1200 ml 仕込み、2 分間攪拌して重合体を洗浄する。この洗浄操作を 3 回繰返したのち取り出し、130℃で15時間、続いて150℃で3時間熱風循環式電気炉にて水分を乾燥除去する。室温にまで放冷したのち1時間放置し、重量を5g精密天秤で秤量する (W_0)。ついで250℃に維持されている熱風循環式電気炉に入れて48時間熱処理し、室温にまで放冷したのち1時間放置し、重量を精密天秤で秤量する (W_1)。

加熱処理前後の重量減少 (ΔW) を熱処理前の重量 (W_0) で除した値を重量減少率 (重量%) とする。

[7] イオン性末端基濃度

イオン性末端基は重合開始剤の分解により生ずるので、イオン性末端基濃度 (ポリマー 1 kg 当たりのイオン性末端基数 = モル / 1 kg ポリマー) はつぎに示す式を用いて算出する。

イオン性末端基濃度 (モル / 1 kg ポリマー)

$$= 2 \times f \times I_0 (1 - e^{-k_d t}) / W \times 10^3$$

f : 重合開始剤効率 (80℃において $f = 0.5$ とする)

I_0 : 重合開始剤添加量 (ミリモル)

k_d : 分解速度定数 (1 / 分) (80℃において A P S

では 0 . 0 0 5 7 とする。)

t : 重合時間 (分)

W : ポリマー得量 (kg)

[8] 加硫特性

(加硫方法)

重合体 (エラストマー) を標準配合と標準加硫条件でポリオール加硫する。

標準配合

エラストマー : 1 0 0 重量部

加硫剤 : ビスフェノール A F 2 . 2 重量部

加硫助剤 : ベンジルトリフェニルホスホニウムクロ
ライド 0 . 4 重量部

添加剤 : 高活性酸化マグネシウム 3 重量部

カーボンブラック (M T - C) 2 0 重量部

水酸化カルシウム 6 重量部

標準加硫条件

混練り方法 : ロール練り

プレス加硫 : 1 7 0 ℃ で 1 0 分間

オープン加硫 : 2 3 0 ℃ で 2 4 時間

以上の加硫方法において、1次プレス加硫時に J S R 型キュラストメータ I I 型を用いて 1 7 0 ℃ における加硫曲線を求め、最低粘度 (M L)、加硫度 (M H)、誘導時間 (T₁₀) および最適加硫時間 (T₉₀) を求める。

[9] 成形安定性

前記標準配合物を P - 8 の O - リング金型 (6 5 個用) により 1 8 0 ℃ にて 3 分間プレス成形する。成形条件は離型剤を用いず、エアー抜きを行わないという成形不良が発生しやすい条件とする。

成形安定性は、成形後のＯ－リングについて融着不良やボイドの発生、または金型汚れが認められるものの個数で評価する。

[1 0] ロール加工性

前記標準配合物を厚さ 1 m m に設定した混練りロールでロール加工し、その際のロールへの巻付き性、泣き別れ性、シートの分出肌性などのロール加工性を目視で総合的に評価する。

[1 1] 機械的特性

常態物性

前記標準配合物を前記標準加硫条件で 1 次プレス加硫および 2 次オープン加硫して厚さ 2 m m のシートとし、J I S - K 6 2 5 1 に準じて 1 0 0 % モジュラス (M 1 0 0) 、引張破断強度 (T b) および引張破断伸び (E b) を、J I S - K 6 2 5 3 に準じて硬度 (H s) を測定する。

圧縮永久歪み

前記標準配合物を前記標準加硫条件で 1 次プレス加硫および 2 次オープン加硫して 0 - リング (P - 2 4) を作製し、J I S - K 6 3 0 1 に準じて、1 次プレス加硫後の圧縮永久歪みおよび 2 次オープン加硫後の圧縮永久歪み (C S) を測定する (2 5 % 加圧圧縮下に 2 0 0 ℃ で 7 0 時間保持したのち 2 5 ℃ の恒温室内に 3 0 分間放置した試料を測定) 。

製造例 1

(シードポリマー粒子の製造)

攪拌装置として電磁誘導式攪拌装置を有する内容積 1 . 8 リットルの重合槽に純水 7 2 0 g と 1 0 重量 % のパー

フルオロオクタン酸アンモニウム水溶液 290 g とマロン酸ジエチル 0.6 g を仕込み、系内を窒素ガスで充分置換したのち減圧した。この操作を 3 回繰返し、減圧状態で VdF 20 g と HFP 51 g を仕込み、攪拌下に 80℃ まで昇温した。ついで純水 0.02 g に溶解した過硫酸アンモニウム塩 (APS) 0.6 g を窒素ガスにて圧入して重合を開始した。重合圧力を 2 MPa とし、重合時の圧力低下を補うために VdF / HFP 混合モノマー (78 / 22 モル%) を連続的に供給し、攪拌下に重合を行なった。30 分後に攪拌を止めモノマーを放出して重合を停止した。

得られたポリマー粒子は 200 g であり、前記の方法で測定した重量平均分子量は 280000 であった。また ^{19}F -MNR で測定した重合体の組成は VdF / HFP = 76.6 / 23.4 (モル%) であった。

(含フッ素エラストマーの製造)

前記と同じ攪拌装置を有する内容積 1.8 リットルの重合槽に純水 950 g と上記で製造したポリマー粒子の水分散液 (濃度 16.6 重量%) 18 g とマロン酸ジエチル 4.0 g と 10 重量% のパーフルオロオクタン酸アンモニウム水溶液 14.7 g とを仕込み、系内を窒素ガスで充分置換したのち減圧した。この操作を 3 回繰返し、減圧状態で VdF 125 g と HFP 450 g を仕込み、攪拌下に 80℃ まで昇温した。ついで純水 20 g に溶解した APS 0.05 g を窒素ガスにて圧入して重合を開始し、つぎの条件で重合を継続し、7 時間後に攪拌を止めモノマーを放出して重合を停止した。

(a) 気相部分のモノマーの合計濃度を 6 モル / リッ

トルに維持するために V d F / H F P (7 8 / 2 2 モル %)
モノマー混合物を連続的に供給し、気相部分の圧力を 6
M P a (絶対圧力) に維持した。

(b) 攪拌速度を 7 0 0 r p m で維持した。

この製造例の重合条件で攪拌速度を変化させると 2 9
0 r p m 以上の攪拌速度で重合速度が一定になっていた
ことから、上記の条件では、ポリマー中のモノマー濃度
C p は C₁ よりも高いものである。

得られた含フッ素エラストマーは 3 2 0 g であり、前
記の方法で測定した重量平均分子量 M W は 2 2 0 0 0 0
であった。また ¹⁹F - M N R で測定した重合体の組成は
V d F / H F P = 7 7 . 7 / 2 2 . 3 (モル %) であっ
た。

さらにこの含フッ素エラストマーについて、前記の方
法で分岐度、ゲル化度、分子量 3 万以下の低分子量体含
有率、ムーニー粘度、重量減少率およびイオン性末端基
濃度を測定した。結果を表 1 に示す。

製造例 2 ~ 6

製造例 1 で得たポリマー粒子を用い、A P S およびマ
ロン酸ジエチル量ならびに重合条件を表 1 に示すように
変更したほかは製造例 1 と同様にして含フッ素エラスト
マーを製造した。得られた含フッ素エラストマーの性質
を表 1 に示す。

各製造例において重合速度が一定となる攪拌速度は、
それぞれ製造例 2 で 3 3 0 r p m、製造例 3 で 4 0 0 r
p m、製造例 4 で 4 5 0 r p m、製造例 5 で 3 9 0 r p
m および製造例 6 で 5 5 0 r p m であったことから、表
1 に示す重合条件で、ポリマー中のモノマー濃度 C p は

いずれも C₁ よりも高いものである。

比較製造例 1

製造例 1 と同じ攪拌装置を有する内容積 1.8 リットルの重合槽に純水 970 g と上記で製造したシード粒子の水性分散液（濃度 16.7 重量%）18 g を仕込み、系内を窒素ガスで充分置換したのち減圧した。この操作を 3 回繰返し、減圧状態で VdF 15 g と HFP 24 g を仕込み、攪拌下に 60℃ まで昇温した。ついで 10 重量%のパーフルオロオクタン酸アンモニウム水溶液 14.7 g に溶解したジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート（IIP）1.7 g を窒素ガスにて圧入して重合を開始した。重合圧力を 1.5 MPa とし、重合時の圧力低下を補うために VdF / HFP 混合モノマー（78 / 22 モル%）を連続的に供給し、攪拌下（攪拌条件は製造例 1 と同じ）に重合を行なった。5 時間後に攪拌を止めモノマーを放出して重合を停止した。

重合条件はつぎのとおりであった。

（a）気相部分のモノマーの合計濃度：0.5 モル / リットル（気相部分の圧力：1.5 MPa（絶対圧）を維持）

（b）攪拌速度：400 rpm

なお、この比較製造例 1 の重合系では、攪拌速度を 800 rpm としても重合速度は上昇し続けていた。

得られた比較用の含フッ素エラストマーは 370 g であり、前記の方法で測定した重量平均分子量 MW は 220000 であった。また ¹⁹F-MNR で測定した重合体の組成は VdF / HFP = 77.7 / 22.3（モル%）であった。

さらにこの比較用含フッ素エラストマーについて、前記の方法で分岐度、ゲル化度、分子量3万以下の低分子量体含有率、ムーニー粘度、重量減少率およびイオン性末端基濃度を測定した。結果を表1に示す。

比較製造例2

製造例1と同じ攪拌装置を有する内容積1.8リットルの重合槽に純水950gを仕込み、系内を窒素ガスで充分置換したのち減圧した。この操作を3回繰返し、減圧状態でVdF12gとHFP20gを仕込み、攪拌下に80℃まで昇温した。ついでイソペンタン0.064mlを注入し、さらに純水10gに溶解したAPS0.6gを窒素ガスにて圧入して重合を開始した。重合圧力を1.2MPaとし、イソペンタン0.064mlの注入および純水10gに溶解したAPS0.6gの圧入を重合終了まで50分ごとに逐次行ない、また重合時の圧力低下を補うためにVdF/HFP混合モノマー(78/22モル%)を連続的に供給し、攪拌下(攪拌条件は製造例1と同じ)に重合を行なった。200分後に攪拌を止めモノマーを放出して重合を停止した。

(a) 気相部分のモノマーの合計濃度: 0.4モル/リットル(気相部分の圧力: 1.2MPa(絶対圧)を維持)

(b) 攪拌速度: 400rpm

なお、この比較製造例2の重合系では、攪拌速度を800rpmとしても重合速度は上昇し続けていた。

得られた比較用の含フッ素エラストマーは370gであり、前記の方法で測定した重量平均分子量MWは190000であった。また¹⁹F-MNRで測定した重合体

の組成は V d F / H F P = 7 8 . 5 / 2 1 . 5 (モ ル %)
であった。

さらにこの比較用含フッ素エラストマーについて、前記の方法で分岐度、ゲル化度、分子量 3 万以下の低分子量体含有率、ムーニー粘度、重量減少率およびイオン性末端基濃度を測定した。結果を表 1 に示す。

表 1

| | 製 造 例 | | | | | | 比較製造例 | |
|--|-------|------|------|------|------|------|-------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 |
| 重合条件 | | | | | | | | |
| 仕込みモノマー (モル%) | | | | | | | | |
| VdF | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 58 | 60 |
| HFP | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 42 | 40 |
| 溶媒 (g) | | | | | | | | |
| 純水 | 950 | 950 | 950 | 950 | 950 | 950 | 970 | 950 |
| 添加剤 | | | | | | | | |
| マロン酸ジエチル (g) | 4.0 | 4.0 | 4.3 | 3.3 | 6.5 | 2.0 | — | — |
| イソペンタン (ml) | — | — | — | — | — | — | — | 0.26 |
| 重合開始剤 (g) | | | | | | | | |
| APS | 0.05 | 0.1 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.4 | — | 2.1 |
| IIP | — | — | — | — | — | — | 1.7 | — |
| 重合温度 (°C) | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 60 | 80 |
| 重合時間 (分) | 420 | 180 | 85 | 60 | 120 | 70 | 300 | 200 |
| 重合条件 | | | | | | | | |
| 気相モノマー濃度 (ℓ/リットル) | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 2.5 | 0.5 | 0.4 |
| 気相部分の圧力 (MPa) | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 4 | 1.5 | 1.2 |
| 攪拌速度 (rpm) | 700 | 700 | 700 | 700 | 700 | 800 | 400 | 400 |
| 重合体の性質 | | | | | | | | |
| 組成 (モル%) | | | | | | | | |
| VdF | 77.7 | 78.4 | 78.1 | 79.0 | 77.6 | 76.5 | 77.7 | 78.5 |
| HFP | 22.3 | 21.6 | 21.9 | 21.0 | 22.4 | 23.5 | 22.3 | 21.5 |
| 重量平均分子量 $MW(\times 10^5)$ | 2.2 | 2.5 | 2.2 | 3.1 | 1.5 | 2.5 | 2.2 | 1.9 |
| 分岐度 (MW_{LS}/MW_{RI}) | 1.14 | 1.25 | 1.13 | 1.18 | 1.09 | 1.12 | 1.48 | 1.52 |
| ゲル化度 (F_0/F_1) | 2.26 | 2.45 | 2.42 | 2.67 | 1.83 | 2.51 | 5.21 | 5.71 |
| ムーニー粘度 (1+10) 10°C | 68 | 70 | 64 | 100 | 41 | 74 | 68 | 59 |
| 関係式 (IV) から算出した 30000 以下の低分子量物の含有量 (重量%) | 5.6 | 5.5 | 6.0 | 3.6 | 8.3 | 5.2 | 5.6 | 6.4 |
| 測定した 30000 以下の低分子量物の含有量 (重量%) | 4.1 | 4.4 | 4.3 | 2.5 | 6.0 | 5.2 | 6.4 | 6.8 |
| 重量減少率 (重量%) | 0.17 | 0.19 | 0.19 | 0.15 | 0.26 | 0.40 | 0.40 | 0.74 |
| イオン性末端基濃度 (ℓ/kg ポリマ $\times 10^{-3}$) | 0.62 | 0.81 | 1.33 | 1.11 | 1.03 | 1.41 | 0.11 | 12.1 |

実施例 1 ～ 6 および比較例 1 ～ 2

製造例 1 ～ 6 および比較製造例 1 ～ 2 でそれぞれ得られた含フッ素エラストマーを用い、前記の標準配合にしたがって加硫用のエラストマー組成物を調製し、前記の方法で加硫性、成形安定性およびロール加工性を調べ、さらに加硫物について前記の方法により加硫性、常態物性および圧縮永久歪み性を調べた。結果を表 2 に示す。

表 2

| | 実 施 例 | | | | | | 比較例 | |
|---------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 |
| 加硫性 (170℃) | | | | | | | | |
| ML (kgf) | 0.13 | 0.12 | 0.11 | 0.16 | 0.05 | 0.23 | 0.18 | 0.18 |
| MH (kgf) | 5.20 | 4.50 | 4.60 | 5.30 | 2.80 | 5.00 | 4.60 | 4.10 |
| T ₁₀ (分) | 2.00 | 2.00 | 2.50 | 2.40 | 2.80 | 3.00 | 2.10 | 4.30 |
| T ₉₀ (分) | 2.50 | 2.80 | 3.00 | 3.10 | 3.40 | 4.10 | 2.80 | 6.10 |
| 成形安定性 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 5 | 11 |
| ロール加工性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ |
| 常態物性 | | | | | | | | |
| M100 (N/mm ²) | 5.3 | 4.8 | 5.1 | 5.3 | 5.5 | 4.4 | 4.7 | 5.1 |
| Tb (N/mm ²) | 14.4 | 14.7 | 14.9 | 14.0 | 15.8 | 15.6 | 14.1 | 13.9 |
| Eb (%) | 230 | 230 | 230 | 210 | 230 | 258 | 240 | 200 |
| Hs (JIS) | 69 | 69 | 68 | 69 | 70 | 70 | 70 | 69 |
| 圧縮永久歪み (CS) (%) | | | | | | | | |
| 1次プレス加硫後 | — | 26 | 27 | — | — | — | 47 | 32 |
| 2次オープン加硫後 | 10 | 10 | 9 | 8 | 12 | 9 | 13 | 11 |

製造例 7 ~ 9

製造例 1 で得たポリマー粒子を用い、重合温度、分子量調整剤の添加方法、あるいは分子量調整剤の種類などを表 3 に示すように変更したほかは製造例 1 と同様にして含フッ素エラストマーを製造した。得られた含フッ素エラストマーの性質を表 3 に示す。

各製造例において重合速度が一定となる攪拌速度は、それぞれ製造例 7 で 5 0 0 r p m、製造例 8 で 4 5 0 r p m および製造例 9 で 4 0 0 r p m であったことから、表 3 に示す重合条件で、ポリマー中のモノマー濃度 C_p はいずれも C_1 よりも高いものである。

表 3

| | 製 造 例 | | |
|---|-------|----------------------------------|------|
| | 7 | 8 | 9 |
| 重合条件 | | | |
| 仕込みモノマー (モル%) | | | |
| V d F | 42 | 41 | 42 |
| H F P | 58 | 59 | 58 |
| 溶媒 (g) | | | |
| 純水 | 960 | 960 | 960 |
| 添加剤 | | | |
| マロン酸ジエチル (g) | 3.0 | 初期0.3g、ポリ マー得量150g 時に12g添加 | — |
| イソペンタン (ml) | — | — | 1.84 |
| 重合開始剤 (g) | | | |
| A P S | 0.3 | 0.1 | 0.3 |
| 重合温度 (℃) | 70 | 80 | 80 |
| 重合時間 (分) | 180 | 166 | 220 |
| 重合条件 | | | |
| 気相モノマー濃度 (ℓ/リットル) | 6 | 6 | 6 |
| 気相部分の圧力 (M P a) | 4.6 | 6 | 6 |
| 攪拌速度 (r p m) | 700 | 700 | 700 |
| 重合体の性質 | | | |
| 組成 (モル%) | | | |
| V d F | 78.0 | 77.8 | 79.0 |
| H F P | 22.0 | 22.2 | 21.0 |
| 重量平均分子量 $MW (\times 10^5)$ | 2.8 | 4.0 | 2.2 |
| 分岐度 (MW_{LS}/MW_{RI}) | 1.20 | 1.8 | 1.15 |
| ゲル化度 (F_0/F_1) | 2.18 | 2.3 | 2.15 |
| ムーニー粘度 ($1+10$) 100°C | 101 | 66 | 65 |
| 関係式 (IV) から算出した 30000 以下の低分子量物の含有量 (重量%) | 3.5 | 5.8 | 5.9 |
| 測定した 30000 以下の低分子量物 の含有量 (重量%) | 3.0 | 5.6 | 3.9 |
| 重量減少率 (重量%) | 0.21 | 0.22 | 0.11 |
| イオン性末端基濃度 (ℓ/kg $\times 10^{-3}$) | 2.2 | 0.7 | 2.5 |

実施例 7 ～ 9

製造例 7 ～ 9 でそれぞれ得られた含フッ素エラストマーを用い、前記の標準配合にしたがって加硫用のエラストマー組成物を調製し、前記の方法で加硫性、成形安定性およびロール加工性を調べ、さらに加硫物について前記の方法により加硫性、常態物性および圧縮永久歪み性を調べた。結果を表 4 に示す。

表 4

| | 実 施 例 | | |
|---------------------------|-------|------|------|
| | 7 | 8 | 9 |
| 加硫性 (170℃) | | | |
| ML (kgf) | 0.22 | 0.23 | 0.14 |
| MH (kgf) | 5.03 | 4.6 | 4.72 |
| T ₁₀ (分) | 2.1 | 2.3 | 2.5 |
| T ₉₀ (分) | 3.0 | 3.3 | 3.0 |
| 成形安定性 | 3 | 2 | 5 |
| ロール加工性 | ○ | ○ | ○ |
| 常態物性 | | | |
| M100 (N/mm ²) | 4.8 | 4.5 | 5.3 |
| Tb (N/mm ²) | 14.7 | 12.5 | 14.2 |
| Eb (%) | 240 | 225 | 210 |
| Hs (JIS) | 71 | 69 | 69 |
| 圧縮永久歪み (CS) (%) | | | |
| 1次プレス加硫後 | 28 | 29 | 27 |
| 2次オープン加硫後 | 9.2 | 10.2 | 9.0 |

産業上の利用可能性

本発明によれば、圧縮永久歪みの小さい加硫物を短時間で製造でき、しかも成形安定性や混練性に優れた加硫可能な含フッ素エラストマー組成物を提供することができる。かかる加硫物は特にシール材として有用である。

また本発明によれば、分岐鎖やゲル化部分が少なくしかも低分子量成分も少ない含フッ素エラストマーを提供することができる。

請求の範囲

1. ビニリデンフルオライド単位とヘキサフルオロプロピレン単位からなる含フッ素エラストマーであって、
 - (1) アセトンを経過する圧縮濾過条件下に、該含フッ素エラストマーの0.2重量%アセトン溶液を濾過したときの初期の1分間での濾過量を F_1 とすると、 F_0/F_1 が1.2～3.5、かつ
 - (2) GPCで測定した重量平均分子量MWが50000～600000である含フッ素エラストマー。
2. 含フッ素エラストマーが、さらに
 - (3) GPC-LALLSで測定した平均分子量 MW_{LS} とGPC-RIで測定した MW_{RI} の比 MW_{LS}/MW_{RI} が1～2.5である請求の範囲第1項記載の含フッ素エラストマー。
3. 前記含フッ素エラストマーの F_0/F_1 が1.2～3.0である請求の範囲第1項または第2項記載の含フッ素エラストマー。
4. ビニリデンフルオライド単位とヘキサフルオロプロピレン単位からなる含フッ素エラストマーであって、GPCで測定した重量平均分子量MWが50000～600000であり、かつ下記の標準配合および標準加硫条件で加硫したとき、最適加硫時間 T_{90} （分）と圧縮永久歪みCS（%）が下記の関係式（I）および（II）：

式（I）：5万 \leq MW \leq 20万のとき

$$CS \leq -3.45 \ln(T_{90}) + 22.8 - 4 \times 10^{-5} \times MW$$

式（II）：20万 $<$ MW のとき

$$CS \leq -3.45 \ln(T_{90}) + 14.8$$

を満たす含フッ素エラストマー。

記

標準配合

含フッ素エラストマー 100 重量部、ビスフェノール A F 2, 2 重量部、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド 0.4 重量部、高活性酸化マグネシウム 3 重量部、カーボンブラック M T - C 20 重量部および水酸化カルシウム 6 重量部。

標準加硫条件

混練方法：ロール練り

プレス加硫：170℃で10分間

オープン加硫：230℃で24時間。

5. 含フッ素エラストマーのムーニー粘度(1+10)100℃の値をXとし、GPCで測定した重量平均分子量が30000以下の低分子量物の含フッ素エラストマー中に占める割合をY重量%とするとき、つぎの関係式(IV)：

$$Y \leq -5.3 \ln(X) + 28$$

を満たす請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の含フッ素エラストマー。

6. 250℃にて48時間加熱したときの重量減少率が1重量%以下である請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の含フッ素エラストマー。
7. イオン性末端基をエラストマー1kg当たり 10^{-5} ～ 10^{-2} モル含む請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の含フッ素エラストマー。
8. ビニリデンフルオリド単位50～90モル%およびヘキサフルオロプロピレン単位50～10モル%か

らなる請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の含フッ素エラストマー。

9. ポリマー鎖中にC-H結合を有する含フッ素エラストマーであって、

(1) アセトンを1分間で $2.4 \text{ g} / \text{分} \cdot \text{cm}^2$ の流量 F_0 で通過できる加圧濾過条件下に、該含フッ素エラストマーの0.2重量%アセトン溶液を濾過したときの初期の1分間での濾過量を F_1 とするとき、 F_0 / F_1 が1.2～3.5、かつ

(2) GPCで測定した重量平均分子量MWが50000～600000

である含フッ素エラストマーと、加硫剤と、加硫助剤とからなる加硫可能な含フッ素エラストマー組成物。

10. 含フッ素エラストマーが、さらに

(3) GPC-LALLSで測定した平均分子量 MW_{LS} とGPC-RIで測定した MW_{RI} の比 MW_{LS} / MW_{RI} が1～2.5である請求の範囲第9項記載の含フッ素エラストマー組成物。

11. ポリマー鎖中にC-H結合を有する含フッ素エラストマーであって、GPCで測定した重量平均分子量MWが50000～600000であり、かつ下記の標準配合および標準加硫条件で加硫したとき、最適加硫時間 T_{90} （分）と圧縮永久歪みCS（%）がつぎの関係式（I）および（II）：

式（I）： $5 \text{ 万} \leq MW \leq 20 \text{ 万}$ のとき

$$CS \leq -3.45 \ln(T_{90}) + 22.8 - 4 \times 10^{-5} \times MW$$

式（II）： $20 \text{ 万} < MW$ のとき

$$CS \leq -3.45 \ln(T_{90}) + 14.8$$

を満たす含フッ素エラストマーと、加硫剤と、加硫助剤とからなる加硫可能な含フッ素エラストマー組成物。

記

標準配合

含フッ素エラストマー 100 重量部、ビスフェノール A F 2.2 重量部、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド 0.4 重量部、高活性酸化マグネシウム 3 重量部、カーボンブラック M T - C 20 重量部および水酸化カルシウム 6 重量部。

標準加硫条件

混練方法：ロール練り

プレス加硫：170℃で10分間

オープン加硫：230℃で24時間。

12. ポリマー鎖中に C-H 結合を有する含フッ素エラストマーと加硫剤と加硫助剤とからなる組成物であって、該組成物の最適加硫時間 T_{90} (分) と加硫物の圧縮永久歪み CS (%) が、つぎの関係式 (I) および (II) :
式 (I) : $5 \text{ 万} \leq MW \leq 20 \text{ 万}$ のとき

$$CS \leq -3.45 \ln(T_{90}) + 22.8 - 4 \times 10^{-5} \times MW$$

式 (II) : $20 \text{ 万} < MW$ のとき

$$CS \leq -3.45 \ln(T_{90}) + 14.8$$

を満たす加硫可能な含フッ素エラストマー組成物。

13. 前記含フッ素エラストマーが、ビニリデンフルオリドと他のモノマーとの共重合体である請求の範囲第9項～第12項のいずれかに記載の組成物。
14. 前記他のモノマーが、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)よりなる群から選ばれた少なくとも

も 1 種である請求の範囲第 1 3 項記載の組成物。

15. 前記加硫剤が、ポリヒドロキシ化合物、ポリアミン化合物および有機過酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求の範囲第 9 項～第 1 4 項のいずれかに記載の組成物。
16. 前記ポリヒドロキシ化合物が、ビスフェノール A F、ヒドロキノン、ビスフェノール A およびジアミノビスフェノール A F よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求の範囲第 1 5 項記載の組成物。
17. 前記有機過酸化物が、 α 、 α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンおよびジクミルパーオキサイドよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求の範囲第 1 5 項記載の組成物。
18. 前記ポリアミン化合物が、ヘキサメチレンジアミンカーバメートおよび/または N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサメチレンジアミンである請求の範囲第 1 5 項記載の組成物。
19. 前記加硫助剤が、4 級アンモニウム塩、4 級ホスホニウム塩、環状アミンおよび 1 官能性アミン化合物よりなる有機塩基から選ばれた少なくとも 1 種である請求の範囲第 9 項～第 1 8 項のいずれかに記載の組成物。
20. 請求の範囲第 9 項～第 1 9 項のいずれかに記載の含フッ素エラストマー組成物を加硫して得られる加硫物。
21. 反応槽内にて重合性モノマーを水性媒体中で乳化重合することにより C-H 結合をポリマー鎖中に有する含フッ素エラストマーを製造する方法であって、

(a) 反応槽内の反応系が気相部分と水相部分とを有し、かつ

(b) 重合反応の間、重合反応を継続しているポリマー粒子中の重合性モノマー濃度 C_p を下記に定義するポリマー粒子中の重合性モノマー基準濃度 C_1 以上に維持する

ことにより重合を行なう含フッ素エラストマーの製造法。

記

耐圧容器中に純水および目的ポリマー組成と同じ組成のポリマー粒子を対水濃度で 1 重量% 入れ、気相部分を窒素で置換したのち、目的とする組成に対応した重合性モノマーまたはモノマー混合物を気相部分に 1.0 モル/リットルの濃度（導入モノマーの合計モル数を反応槽内の水相部分以外の部分の容積で除した値）で圧入し、反応槽内温度を設定反応温度に維持しながら水相部分を充分攪拌し、水相部分およびポリマー粒子中の重合性モノマー濃度が平衡状態に達したときのポリマー粒子中の重合性モノマーの濃度をポリマー粒子中の重合性モノマー基準濃度 C_1 とする。

22. 重合反応を継続しているポリマー粒子中の重合性モノマー濃度 C_p を下記に定義するポリマー粒子中の重合性モノマー基準濃度 C_2 以上に維持する請求の範囲第 21 項記載の製造法。

記

耐圧容器中に純水および目的ポリマー組成と同じ組成のポリマー粒子を対水濃度で 1 重量% 入れ、気相部分を窒素で置換したのち、目的とする組成に対応した

重合性モノマーまたはモノマー混合物を気相部分に 2.0 モル／リットルの濃度（導入モノマーの合計モル数を反応槽内の水相部分以外の部分の容積で除した値）で圧入し、反応槽内温度を設定反応温度に維持しながら水相部分を充分攪拌し、水相部分およびポリマー粒子中の重合性モノマー濃度が平衡状態に達したときのポリマー粒子中の重合性モノマーの濃度をポリマー粒子中の重合性モノマー基準濃度 C_2 とする。

23. 重合性モノマーを連続または逐次反応槽に供給する請求の範囲第 2 1 項または第 2 2 項記載の製造法。
24. 水溶性ラジカル重合開始剤を用いる請求の範囲第 2 1 項～第 2 3 項のいずれかに記載の製造法。
25. 重合性モノマーが、ビニリデンフルオライドおよび他のモノマーである請求の範囲第 2 1 項～第 2 4 項のいずれかに記載の製造法。
26. 前記他のモノマーが、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求の範囲第 2 5 項記載の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07815

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F14/22, C08L27/16, C08K5/13, C08K5/14, C08K5/17, C08F2/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F14/22, C08L27/16, C08K5/13, C08K5/14, C08K5/17, C08F2/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Derwent WPI/L "crosslink", "elastomer" in abstract

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X, Y | EP, 679666, A1 (BAYER AG), 02 November, 1995 (02.11.95), Claims; example & JP, 7-292033, A Claims; example | 1-26 |
| Y | EP, 930319, A1 (INDUSTRIES, LTD), 21 July, 1999 (21.07.99), Claims; Par. Nos. [0012] to [0015]; example & JP, 10-110017, A Claims; Par. Nos. [0011] to [0014]; example | 1-26 |
| Y | EP, 456019, A1 (ATOCHEM NORTH AMERICA, INC.), 13 November, 1991 (13.11.91), Claims; page 4, line 55 to page 5, line 5; example & JP, 2785077, B Claims; Par. No. [0008]; example | 1-26 |
| Y | US, 4123603, A (E.I.Du Pont de Nemours and Company), 31 August, 1978 (31.08.78), Claims; example & JP, 53-149291, A | 1-26 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 January, 2001 (25.01.01)Date of mailing of the international search report
06 February, 2001 (06.02.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07815

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| | Claims; example | |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCl⁷ C08F14/22, C08L27/16, C08K5/13, C08K5/14, C08K5/17, C08F2/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IntCl⁷ C08F14/22, C08L27/16, C08K5/13, C08K5/14, C08K5/17, C08F2/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Derwent WPI/L アブストラクト中の "crosslink", "elastomer"

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X, Y | EP, 679666, A1 (BAYER AG) 2. 11月. 1995 (02. 11. 95) 特許請求の範囲、実施例 & JP, 7-292033, A, 特許請求の範囲、実施例 | 1-26 |
| Y | EP, 930319, A1 (INDUSTRIES, LTD) 21. 07月. 1999 (21. 07. 99) 特許請求の範囲、【0012】 - 【0015】、実施例 & JP, 10-110017, A, 特許請求の範囲、【0011】 - 【0014】、実施例 | 1-26 |
| Y | EP, 456019, A1 (ATOCHEM NORTH AMERICA, INC.) 13. 11月. 1991 (13. 1 | 1-26 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 01. 01

国際調査報告の発送日

06. 02. 01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興

4 J

9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | 1. 91) 特許請求の範囲、第4頁55-第5頁5行目、、実施例 & JP, 2785077, B, 特許請求の範囲、【0008】、実施例 US, 4123603, A (E. I. Du Pont de Nemours and Company) 31.8月.197 8(31.08.78) 特許請求の範囲、、実施例 & JP, 53-149291, A, 特許請求の範囲、実施例 | 1 - 26 |